Zur Kenntnis einiger Nitrosamine und Nitrosobasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Emil Diepolder
aus München.

Augsburg.
Druck der F. C. Kremerschen Buchdruckerei (A. Manz)
1895.

103

Zur Kenntnis einiger Nitrosamine und Nitrosobasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Emil Diepolder

aus München.

Augsburg.

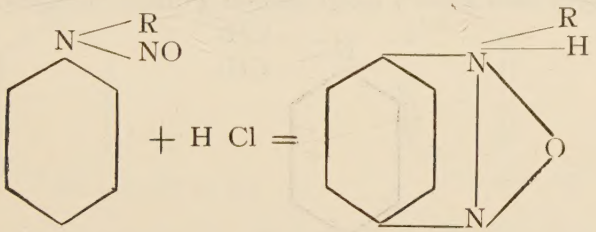
Druck der F. C. Kremerschen Buchdruckerei (A. Manz)

1895.

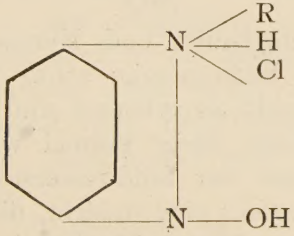
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0190

Durch O. Fischer und E. Hepp[1]) wurde festgestellt, dass die aromatischen Nitrosamine durch alkoholische Salzsäure eine interessante molekulare Umlagerung erleiden. Die Reaktion verläuft, wie von obigen beiden Forschern festgestellt wurde, in folgender Weise:



resp.



Nach Ansicht des Herrn Prof. Dr. O. Fischer kann diese Reaktion so gedeutet werden, dass aus dem Nitrosamin und alkoholischer Salzsäure Nitrosylchlorid gebildet wird, welches dann teilweise auf die secundäre Base unter Bildung einer Nitrosobase einwirkt.

Für diese Auffassung spricht besonders, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Aethylphenylnitro-

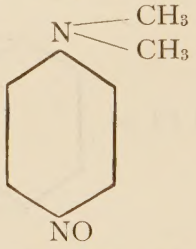
[1]) Nach Ber. **19.** 2991. **20.** 1247.

samin ca. $^1/_3$ des in Reaktion gebrachten Körpers als Aethylanilinhyodrochlorat zurückerhalten wird.[1])

Wenn die Parastelle bereits besetzt ist, tritt die Nitrosogruppe zum vorhandenen Stickstoff in die Orthostellung, jedoch ist dies bis jetzt nur bei Derivaten des Naphtalins bekannt.

An dieser Stelle möge auch der Gründe gedacht werden, welche O. Fischer und E. Hepp zur Aufstellung obiger Constitutionsformel führten.

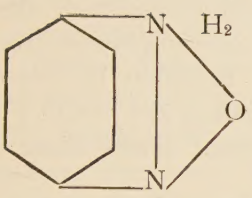
Die Eigenschaften des p-Nitrosomethylanilins, p-Nitrosoaethylanilins und p-Nitrosodiphenylamins in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Natronlauge oder mit Natriumalkoholat, Salze zu bilden, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und dabei momentan die Nitrosobase zurückbilden, lassen sich nicht gut in Uebereinstimmung mit der von Baeyer und Caro[2]) aufgestellten Formel bringen:

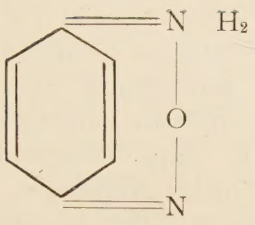


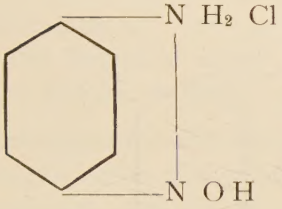
Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiaethylanilin geben unter denselben Bedingungen sofort Tetramethyl — resp. — Tetraaethyldiamidoazoxybenzol und eine Natriumverbindung. Im Verfolge dieser Formel wäre man gezwungen, anzunehmen, dass der Imidwasserstoff sehr leicht durch Natrium ersetzt werde; eine Ansicht, die sich jedoch dadurch widerlegt, dass metallisches Natrium in aetherischer Lösung gar nicht, in Benzollösung erst nach langem Kochen auf p-Nitrosomonomethylanilin einwirkt.

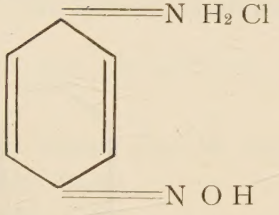
Von Roscoe und Schorlemmer[3]) werden in ihrem ausführlichen Lehrbuche besonders folgende beide Formeln hervorgehoben:

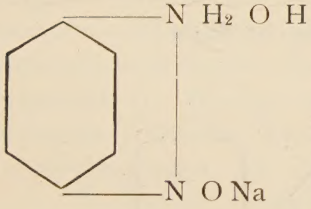
[1]) Nach einer gütigen Privatmitteilung des Herrn Prof. Fischer.
[2]) Ber. **7**, 809.
[3]) 5. Band III. T. 1. Abtlg. pg. 178 (a. 1891).

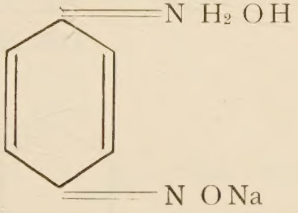






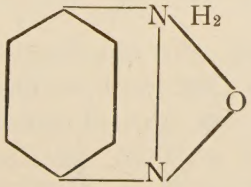






wobei zu bemerken ist, dass nach O. Fischer und E. Hepp beide Formeln den zwei möglichen Chinonformeln entsprechen, die letzteren aber die Beziehungen zu den Chinonoximen klarer ausdrücken, indem sie sich von diesen dadurch ableiten, dass Sauerstoff durch Imid ersetzt ist.

Nach der alten Chinonformel wäre die Formel ebenfalls so zu schreiben.

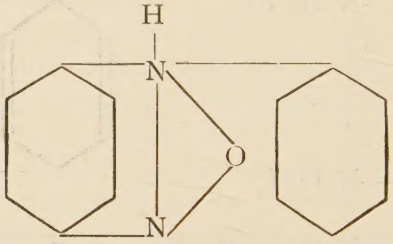


nach welcher diese Nitrosokörper innere Azoxykörper wären.[1])

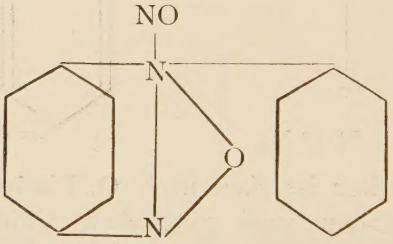
[1]) Siehe auch V. Meyer Ber. **20.** 532.

Weiter spricht für obige Constitutionsformel, dass es Ikuta[1]) niemals gelungen ist, das p-Nitrosodiphenylnitrosamin unter Anwendung oben erwähnter Reaktion in Di-p-nitrosodiphenylamin umzulagern. Bei Annahme der von O. Fischer und E. Hepp vorgeschlagenen Formel bietet diese Thatsache nichts Auffälliges.

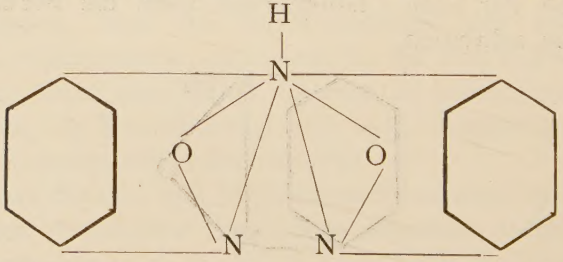
Dem p-Nitrosodiphenylamin kommt hiernach folgende Constitutionsformel zu:



Das Nitrosamin ist dann



Es ist leicht einzusehen, dass diese Verbindung kein Di-p-nitrosoderivat geben kann, da eine Verbindung entstehen müsste, in welcher der Stickstoff siebenwerthig wäre:



Eine derartige Beobachtung wurde jedoch bisher noch nie gemacht.

[1]) Ann. **243**. 277.

Nach der Ansicht von O. Fischer und E. Hepp hat man es vielleicht auch bei den Nitrosobasen mit veränderlichen labilen Molekülen zu thun, welche nach den Versuchen Baeyers gar nicht so selten zu sein scheinen.

Es müsste dann jedenfalls die Azoxyform leicht in die Nitrosoform übergehen können, da die meisten Reaktionen des Nitrosodimethylanilins und Nitrosophenols sich viel leichter durch die Annahme einer Nitrosogruppe im Molekül erklären lassen.

Die Reaktion wurde bisher bei den Nitrosaminen folgender Körper studiert:

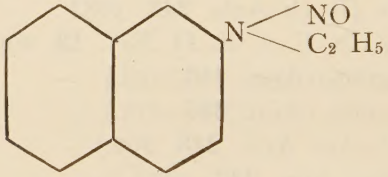
Monomethylanilin (O. Fischer und E. Hepp. Ber. **19**. 2991.)
Monoaethylanilin (Dieselben. Ber. **19**. 2993.)
Monomethyl-o-toluidin (Kock Ann. **243**. 308.)
Monoaethyl-o-toluidin (O. F. u. E. H. Ber. **19**. 2994.).
m-Chlormonomethylanilin (Ann. **243**. 273.)
m-Brommonomethylanilin (Ann. **243**. 273.)
n-Propylanilin (L. Wacker Ann. **243**. 290.)
Isobutylanilin (Derselbe Ann. **243**. 297.)
Monomethyl-o-xylidin (O. F. und E. H. Ann. **256**. 263 K. Menton Ann. **263**. 323.)
Monomethyl-p-xylidin (L. Pflug Ann. **255**. 172.)
Monoaethyl-o-xylidin (K. Menton Ann. **263**. 327.)
Monomethyl-o-anisidin (T. Best Ann. **255**. 176.)
Diphenylamin (O. F. u. E. H. Ber. **19** 1253. Ikuta Ann. **243**. 286.)
p-Chlordiphenylamin (dieselben Ber. **20**. 2481.)
Metaoxydiphenylamin (ebenda.)
Benzylanilin (Böddinghaus Ann. **263**. 300. — O. F. u. E. H. Ann. **255**. 147.)
Benzyl-o-toluidin (Böddinghaus Ann. **263**. 307.
Benzyl-m-toluidin (derselbe Ann. **263**. 311.)
Phenyl-p-tolylamin (Reinhold Ann. **255**. 164.)
Diphenyl-m-phenylendiamin. (O. F. u. E. H. Ann. **255**, 146.)
Phenyl-α-naphtylamin (O. F. u. E. H. Ber. **20**. 1247.)
Benzyl-β-naphtylamin (Koll Ann. **263**. 313.)
α-Dinaphtylamin (O. F. u. E. H. Ber. **19**. 2994. **20**. 1248. L. Wacker Ann. **243**. 300.)

Tetrahydrochinolin (O. F. u. E. H. Ber. **20**. 1250.)
Aetyl-α-naphthylamin (Kock Ann. **243**. 310.)
Aethyl-β-naphtylamin (O. F. u. E. H. Ber. **20**. 1248.)
Phenylglycin (Dieselben. Ber. **20**. 2476.)

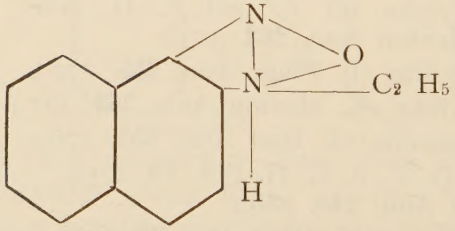
Die Reaktion verläuft bei allen Nitrosaminen der vorstehenden Basen mit Ausnahme der Nitrosamine des β-Naphtylamins und des Phenylglycins — bei ersterem selbstverständlich hinsichtlich seiner Derivate — in derselben Weise.

Bei ersterem tritt die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in die Orthostellung.

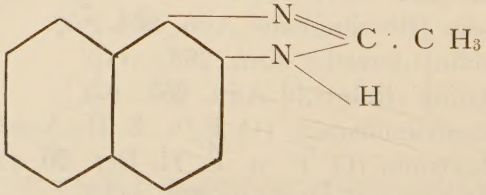
Zum Beispiele gibt β-Naphtylaethylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte Nitroso-β-naphtylaethylamin.[1])



gibt:



Diese Base zeigt das Verhalten der Orthoverbindungen, sie geht unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel in eine Anhydrobase über:

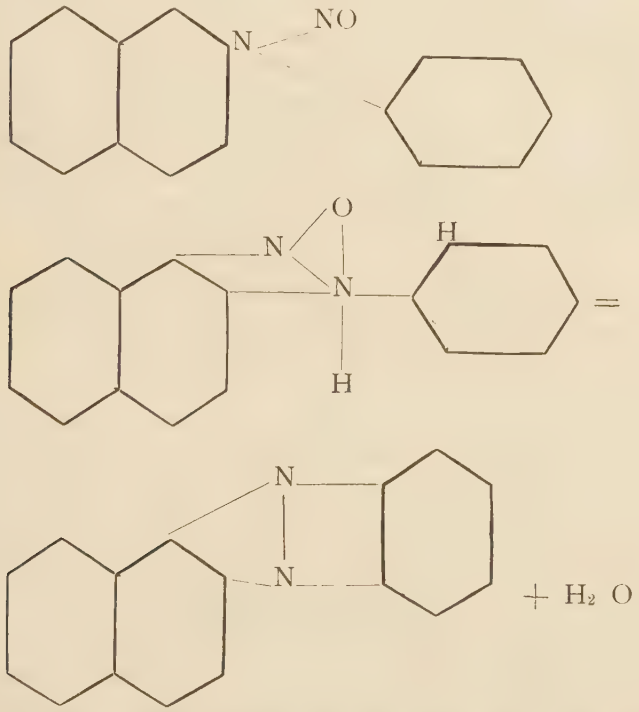


Aethenylnaphtylendiamin.

[1]) Ber. **20**. 1250 u. 2471.

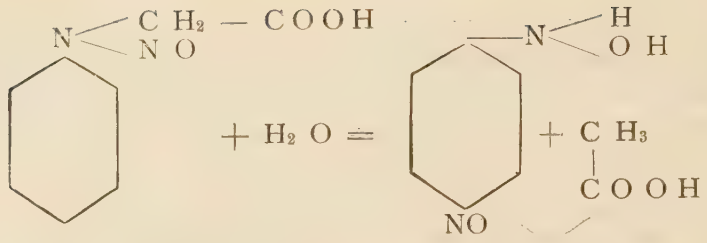
Das Phenyl-β-naphtylnitrosamin liefert mit alkoholischer Salzsäure Naphtophenazin,[1]) indem sich zuerst Nitrosophenyl-β-naphthylamin bildet, welches unter dem Einflusse der alkoholischen Salzsäure Wasser abspaltet.

Der Prozess verläuft folgendermassen:

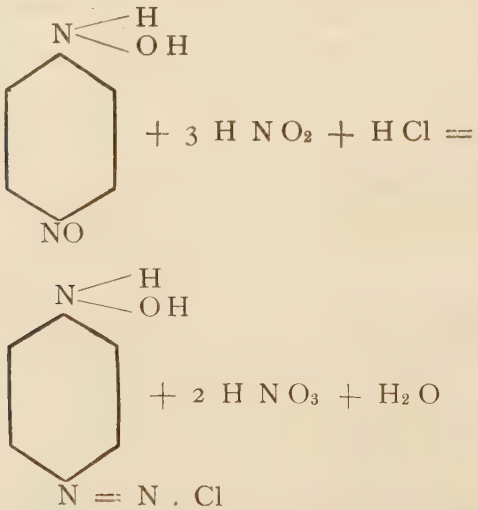


Eine sehr merkwürdige weiter gehende Zersetzung, welche zur Bildung einer interessanten Diazoverbindung führt,[2]) erleidet das von Schwebel[3]) entdeckte Phenylglycinnitrosamin unter der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure. Dasselbe geht hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach in ein Diazosalz des Phenylhydroxylamins über, dessen Bildungsweise man sich so denken kann:

[1]) Ber. **20.** 2473.
[2]) Ber. **20.** 2476.
[3]) Ber. **11.** 1132.



Da sich aus dem Nitrosamin stets reichlich salpeterige Säure abspaltet, wird durch dieselbe das Nitrosophenylhydroxylamin in derselben Weise diazotiert, wie das Nitrosophenol, welches nach den Versuchen von Baeyer und Jaeger[1]) durch salpetrige Säure in Diazophenolnitrat übergeht.



Das Verhalten der Körper, welche sich in regelmässiger Weise umlagern liessen, erinnert an das von Baeyer und Caro entdeckte Nitrosodimetylanilin, wie dies bereits von O. Fischer und E. Hepp hervorgehoben worden ist.

Bei der Behandlung dieser Substanzen mit Kali — oder Natronlauge werden sie in primäre, fette Amine und in Nitrosophenol oder dessen Substitutionsprodukte oder Homologe gespalten.

[1]) Ber. **8**, 894.

Durch Oxydation entstehen Nitrokörper.

Mit Reductionsmitteln liefern sie monosubstituirte Paradiamine vom Typus des Monomethyl-p-phenylendiamins.

Beim Zusammenbringen mit salzsauerem Hydroxylamin bilden sie nach O. Fischer und E. Hepp[1]) Chinonoxime.

Ausserdem liefern einige von ihnen Induline z. B. das p-Nitrosodiphenylamin mit überschüssigem Anilin und etwas salzsauerem Anilin schon bei 90 –70° Azophenin und Induline (O. Fischer und E. Hepp.[2])

Auch mit substituirten Metaphenylendiaminen liefern sie in ziemlich glatter Reaktion Induline.

Experimenteller Teil.

Da, wie bereits oben erwähnt, die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Phenylglycinnitrosamin eine ganz andere ist als bei sämmtlichen übrigen bisher untersuchten Aminen, so war es interessant, auch die Tolylglycinnitrosamine auf ihr Verhalten gegen dieses Reagens zu prüfen.

p-Tolylglycinnitrosamin.

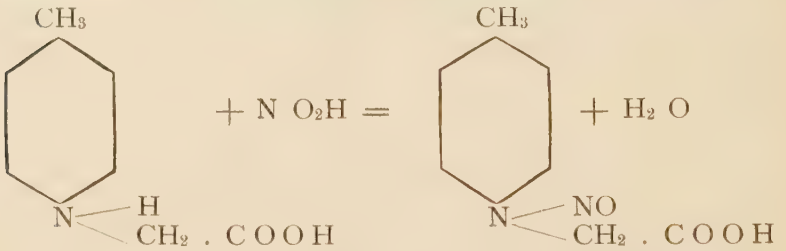
Das erforderliche Glycin wurde nach den Angaben von Schwebel[3]) durch Kochen von 2 Molekülen p-Toluidin mit 1 Molekül Chloressigsäure in wässeriger Lösung dargestellt.

$$2\ CH_3 . C_6H_4 . NH_2 + Cl\ CH_2 . COOH =$$
$$CH_3 . C_6H_4 . NHCH_2\ COOH + CH_3 . C_6H_4 . NH_2\ HCl.$$

In geringer Menge wurde hiebei ein Körper mit den von Schwebel angegebenen Eigenschaften (S. P. 166 - 168°) erhalten, welcher jedoch bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine harzige Masse lieferte; eine Tatsache, die nichts

[1]) Ber. **20.** 613. **21.** 428.
[2]) Ikuta Ann. **243.** 284.
[3]) Ber. **11.** 1132.

Auffallendes bietet, da inzwischen durch C. A. Bischof und A. Hausdörfer[1]) festgestellt worden ist, dass der von Schwebel als p-Tolylglycin angesprochene Körper das saure Toluidinsalz der p-Tolylimidodiessigsäure ist. Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Eindampfen harte Krystalle in Warzen aus, welche direkt weiter verarbeitet wurden, da sie hauptsächlich aus p-Tolylglycin bestehen. Zu diesem Zwecke wurden sie in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter guter Abkühlung mit Natriumnitritlösung nitrosiert.



Das Nitrosamin scheidet sich dabei krystallinisch ab. Man reinigt dasselbe am besten durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser, indem man die Lösung durch Filtration von verharzten Anteilen befreit; hiebei ist die Abkühlung möglichst zu beschleunigen, da sich sonst das Präparat gelblich färbt. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein, die Ausbeute ist nicht gut.

Das so erhaltene p-Tolylglycinnitrosamin bildet kleine weisse Nädelchen, welche unter Zersetzung bei 109—111° schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin. Die Liebermann'sche Reaktion zeigt es in ausgezeichneter Weise.

Ueber Schwefelsäuere im Vacuum getrocknet — der Körper zersetzt sich schon bei längerem Erhitzen unter 100° — lieferte eine Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

0,2384 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 741 mm und 17° C 31,1 ccm N.

Berechnet für $C_9 H_{10} N_2 O_3$:	Gefunden:
N = 14,75	14,48

[1]) Ber. 25. 2284.

1 Teil p-Tolylglycinnitrosamin wurde in zwei Teilen Aether gelöst und dazu drei Teile alkoholische Salzsäure gegeben, wie dies von O. Fischer und E. Hepp[1]) angegeben wurde.

Die Mischung färbt sich bald dunkel, ohne dass selbst nach mehrtägigem Stehen etwas ausfällt. Es wurde nun ein Teil der Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft, es liessen sich dann durch Zusatz von Wasser geringe Mengen eines Körpers erhalten, welcher die Eigenschaften des p-Tolylglycins zeigte, insbesondere die Liebermann'sche Reaktion nicht mehr und in wässeriger Lösung mit Kupfersulfat die intensiv grüne Färbung gab, welche den Kupfersalzen der Glycine eigen ist. Der grösste Teil des in Reaktion gebrachten Körpers war verharzt. Trotz mehrfacher Wiederholung ergab der Versuch kein anderes Resultat.

Da bei diesem Nitrosamin die Parastelle schon besetzt ist, ist anzunehmen, dass die Nitrosogruppe hier einfach abgespalten wird.

o-Tolylglycinnitrosamin.

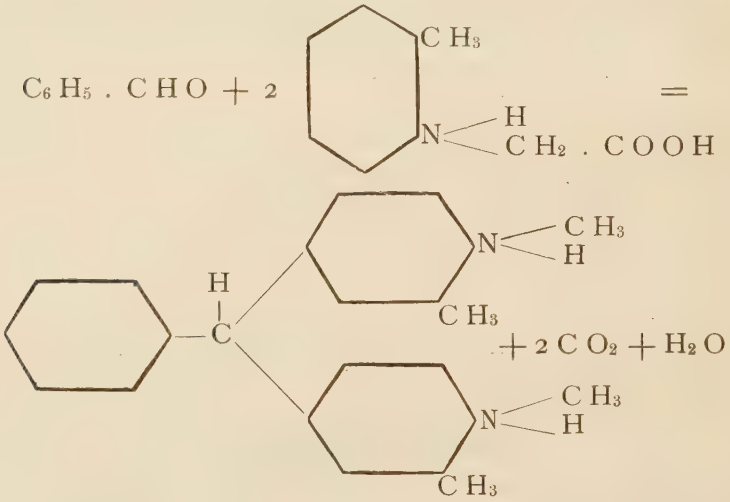
Das Glycin wurde ebenfalls nach den Angaben von Schwebel[2]) gewonnen. Es zeigte alle bekannten Eigenschaften. Zur Gewinnung wurde es in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung versetzt.

Der Körper konnte jedoch trotz mehrfacher Aenderung der Versuchsbedingungen nur als Harz erhalten werden, welches sich auf keine Weise weiter reinigen liess. Das Harz zeigte die Liebermann'sche Reaktion sehr gut. Bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäuere färbte sich das Reaktionsgemisch wohl roth, jedoch fiel auch hier nach mehrtägigem Stehen nichts aus und es konnte auch auf keine andere Weise daraus ein zur näheren Untersuchung geeigneter Körper gewonnen werden.

[1]) Ber 20. 2476.
[2]) Ber. 11. 1132.

Einwirkung von Benzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd auf o-Tolylglycin.

1 Molekül Benzaldehyd wurde mit 2 Molekülen o-Tolylglycin auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat alsbald eine lebhafte Reaktion unter Entwickelung von Kohlensäure ein, welche nach ca. 1½ Stunden beendigt war. Der Prozess entspricht wahrscheinlich folgender Gleichung:

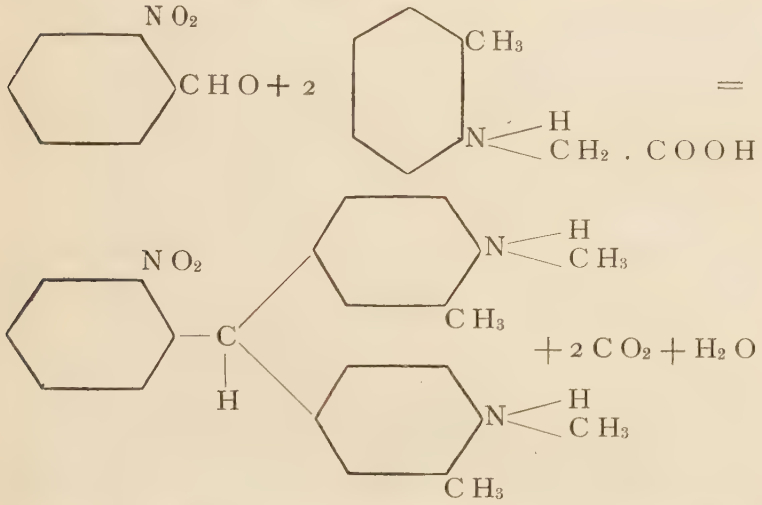


Das Produkt bildete eine grüne, in Alkohol leicht lösliche Masse. Diese Lösung oxydiert sich schon an der Luft unter Bildung eines grünen Farbstoffes. Die Oxydation kann leicht durch Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung bewirkt werden. Die Leukobase destilliert im Vacuum unzersetzt und stellt sich dann als eine hellgelbe zähe Masse dar. Weder die Base selbst noch ein Salz konnten zum Krystallisieren gebracht werden.

Auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Leukobase konnte kein krystallinisches Produkt gewonnen werden.

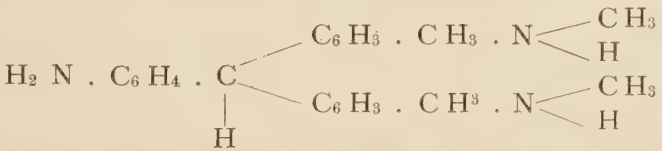
In gleicher Weise wurde die Reaktion mit o-Nitrobenzaldehyd versucht; dieselbe verläuft hier noch lebhafter, so dass es geboten erschien, die Wärmezufuhr zeitweise zu unterbrechen.

Der Verlauf wird folgender Gleichung entsprechen:



Auch dieser Körper krystallisiert nicht, er konnte nur als sandiges braunes Pulver erhalten werden. Ebenso waren keine krystallinischen Salze daraus zu gewinnen.

Er wurde nun mit Zinkstaub in eisessigsauerer Lösung reduziert, um zu der Base von folgender Formel zu gelangen:



Jedoch auch dieser Körper oder seine Salze konnten nicht in eine zur Analyse geeignete Form gebracht werden.

p-Nitrosomonoaetyl-o-toluidin.

Diese Base wurde zuerst von O. Fischer und E. Hepp[1]) durch Umlagerung des Monoaethyl-o-toluylennitrosamins mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Es wurde nun die Umlagerung auch mit wässeriger Salzsäure versucht und gefunden, dass dieselbe sehr gut gelingt. Nach Abschluss der

[1]) Ber. **19**. 2994.

Versuche erschien eine Abhandlung von A. Weinberg[1]) über denselben Gegenstand. Die von ihm gemachten Angaben können dahin ergänzt werden, dass es nicht nötig ist, vorher das Nitrosamin herzustellen und dann umzulagern, man kann beide Operationen in bequemer Weise mit einander verbinden.

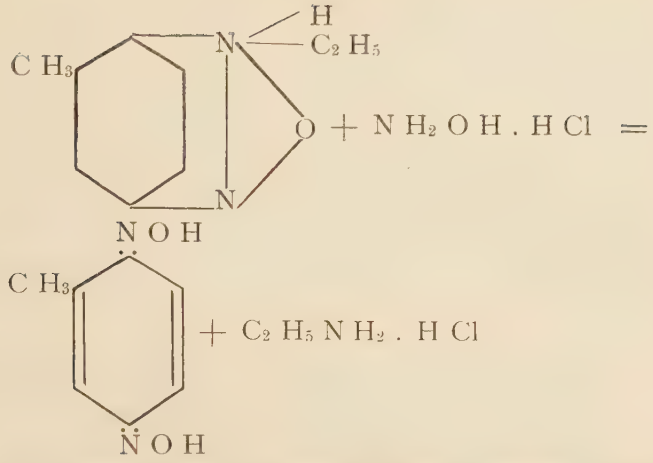
Die Arbeitsmethode war folgende:

10 gr Monoaethyl-o-toluidin wurden in 40 gr conc. wässeriger Salzsäure gelöst. Dazu liess man durch einen Tropftrichter, dessen Röhre bis auf den Boden des Kolbens reichte, die berechnete Menge concentrierter Natriumnitritlösung langsam einfliessen. Während der Operation wurde der Kolben durch kaltes Wasser gekühlt. Nach einiger Zeit gibt man noch weitere 20 gr Salzsäure zu, bis alles ausgeschiedene Oel verschwunden ist. Dann verdünnt man mit Wasser, wodurch sich auch das ausgefallene Chlornatrium löst. Durch Zusatz von Ammoniak gewinnt man die Nitrosobase krystallinisch. Ausbeute 10 gr.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf p-Nitrosomonoaethyl-o-toluidin.

Mit Hydroxylamin findet die allgemeine Reaktion der Nitrosoamidokörper statt.[2]) Ein Molekül Base wurde in Alkohol gelöst und dazu $1^1/_2$ Moleküle in wenig Wasser gelöstes salzsaures Hydroxylamin gegeben. Das Gemisch blieb bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis die grüne Farbe der Lösung verschwunden war. Nachdem die Hälfte des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft war, schieden sich beim Erkalten braune Krusten aus. Diese wurden in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Versetzt man nun die filtrierte, noch heisse Lösung mit Wasser bis zur Trübung, so scheidet sich beim Erkalten ein Körper aus, welcher in seinen Eigenschaften genau mit dem von P. Mehne[3]) beschriebenen Toluchinondioxim übereinstimmt, welches derselbe aus Nitroso-m-toluidin und Nitroso-o-toluidin mit Hydroxylamin erhielt.

[1]) Ber. **25.** 1610.
[2]) Ber. **21.** 685.
[3]) **21.** 733.



Die Indentität des erhaltenen Körpers mit dem Toluchinondioxim wurde ausserdem noch durch eine Stickstoffbestimmung konstatiert:

0,2354 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 737 mm und 18° C 38,5 ccm N.

Berechnet für $C_7 H_8 N_2 O_2$:	Gefunden:
N = 18,42	18,36

p-Nitrosomonoaethyl-o-toluidinhydrochlorat und β-Naphtol.[1])

Analog dem Nitrosodimethylanilin verbindet sich auch das p-Nitrosomonoaethyl-o-toluidin mit β-Naphtol zu einem blauen Farbstoff.

Löst man β-Naphtol in der vierfachen Menge Eisessig und erwärmt, nachdem man die berechnete Menge des salzsaueren Salzes der Nitrosobase zugegeben hat, auf dem Wasserbade, so bildet sich eine anfangs rothbraune, dann violette Lösung.

Man behandelt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge. Die Base ist anfangs zähe, erstarrt aber allmählig; sie konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Ebenso die Salze. Man erhält dieselben noch am besten, wenn man die Base in Eisessig löst und dann die betreffende Mineralsäure zusetzt; sie bilden dann

[1]) Ber. **12**. 2065. **21**. 1744.

unter dem Microscope kleine höchst undeutliche, wie Nädelchen aussehende Formen.

Die Base löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig, etwas weniger leicht in Benzol und Aether; sie ist unlöslich in Ligroin. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit schmutzig dunkelgrüner Farbe, welche beim Zusatze von Wasser durch Violett in Blau übergeht. Da es unmöglich war, die Base oder eines ihrer Salze rein zu erhalten, wurden bei der Analyse nur angenäherte Werte erzielt.

Derivate des Monoaethyl-o-p-toluylendiamins.

Diese Base wurde bereits von E. Kock[1]) durch Reduction des p-Nitrosomonoaethyl-o-toluidins erhalten.

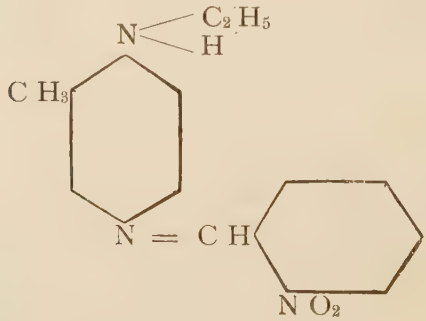
Durch Reduction der Nitrosobase mit Zinnchlorür wurde nun das Diamin in salzsauerer Lösung mit quantitativer Ausbeute gewonnen. Die Base zeigte alle von Kock bereits angegebenen Eigenschaften.

Kondensationen mit aromatischen Aldehyden.

Die Kondensationsprodukte wurden durch Einwirkung molekularer Mengen bei der Temperatur des Wasserbades gewonnen unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols gegen Ende der Reaktion.

Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd:

o-Nitrobenzylidenmonoaethyl-o-p-toluylendiamin



[1]) Ann **243**. 307.

Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bildet es rothbraune glänzende Blättchen, welche bei 80° schmelzen; sie sind leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Aether, weniger leicht in Ligroin.

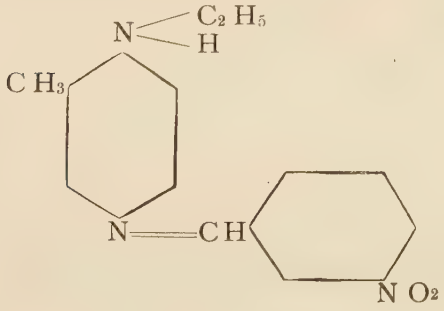
Die Analyse ergab:

0,1733 gr Substanz lieferten
0,4326 gr CO_2 und 0,0906 gr H_2O.

Berechnet für C_{16} H_{17} H_3 O_2:	Gefunden:
C 67,84	68,07
H 6,00	5,80.

Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd:

m-Nitrobenzylidenmonoaethyl-o-p-toluylendiamin



Aus Alkohol krystallisiert bildet es gelbe Nadeln, welche bei 118° schmelzen.

Leicht löslich in Chloroform, Benzol, in Eisessig mit roter Farbe; schwerer löslich in Aether, Alkohol und Ligroin.

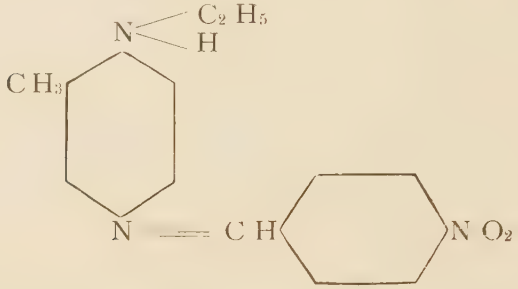
Analyse:

0,2138 gr Substanz gaben
0,532 gr CO_2 und 0,1126 gr H_2O.

Berechnet für C_{16} H_{17} H_3 O_2:	Gefunden:
C 67,84	67,85
H 6,00	5,89.

Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd:

p-Nitrobenzylidenmonoaethyl-o-p-toluylendiamin



Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man lange rote Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol, Aether und Ligroin.

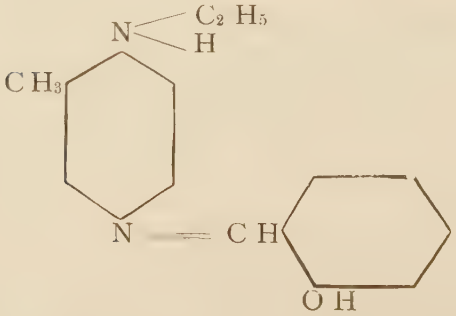
Analyse:

0,2372 gr Substanz lieferten
0,5913 gr CO_2 und 0,1292 gr H_2O.

Berechnet für C_{16} H_{17} N_3 O_2:		Gefunden:
C	67,84	67,97
H	6,00	6,05.

Kondensation mit Salicylaldehyd:

o-Oxybenzylidenmonoaethyl-o-p-toluylendiamin



Das Kondensationsproduct bildet aus Ligroin krystallisiert gelbe zu Warzen vereinigte Prismen, welche bei 62° schmelzen.

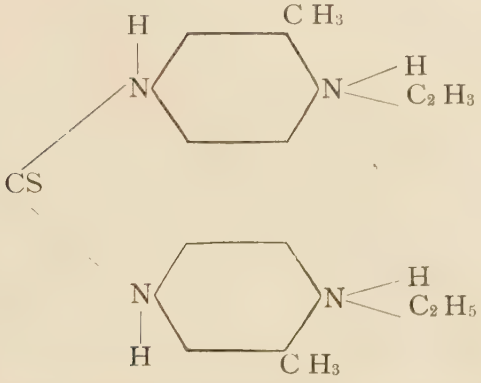
Es ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroins.

Analyse:

0,1747 gr Substanz ergaben
0,4825 gr CO_2 und 0,1165 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:		Gefunden:
C	75,59	75,31
H	7,08	7,40.

Diaethyldi-o-p-toluylendiamidothioharnstoff.



Man erhält diese Verbindung durch Kochen von Monoaethyl-o-p-toluylendiamin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und etwas Alkohol am Rückflusskühler, bis die Menge des sich Ausscheidenden nicht mehr zunimmt, was in ca. 12 Stunden der Fall ist.

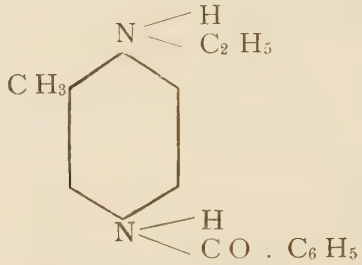
Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper kleine zu Warzen vereinigte weisse bei 163° schmelzende Nädelchen.

Analyse:

0,2252 gr Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt:
0,5468 gr CO_2 und 0,1435 gr H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{26}N_4S$:		Gefunden:
C	66,66	66,62
H	7,60	8,17

Benzoylmonoaethyl-o-p-toluylendiamin.



Dieser Körper wurde nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Monoaethyl-o-p-toluylendiamin wurde in stark verdünnter wässeriger Natronlauge suspendiert und unter fortwährendem Schütteln Benzoylchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Es schied sich eine zähe Masse aus, welche mit Wasser ausgekocht nach dem Erkalten erstarrte; sie wurde hierauf getrocknet, im heissen Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroin versetzt; es scheiden sich dann kleine, fast weisse Nädelchen ab, welche bei 174° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin und Aether.

Analyse:

0,2057 gr Substanz gaben bei einem Brst. von 739,5 mm und 22° 20,75 ccm N.

Berechnet für C_{16} H_{18} N_2 O:	Gefunden:
N 11,02	11,05

Ueber Trimetyl-m-phenylendiamin.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser bis jetzt noch unbekannten Base wurde das as-Dimethyl-m-phenylendiamin, welches bereits durch Reduktion des m-Nitrodimethylanilins mit Zinn und Salzsäure von Groll[1]) und Städel und Bauer[2]) erhalten worden ist, benützt.

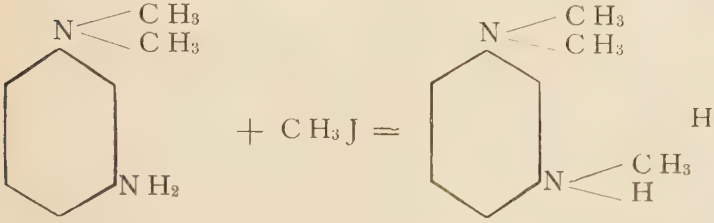
Zunächst wurde versucht, dasselbe durch Behandlung mit der berechneten Menge Jodmethyl in Holzgeist zu methy-

[1]) Ber. **19**. 200.

[2]) Ber. **19**. 1945.

lieren unter gewöhnlichem — Quecksilber — Druck und im Schiessrohr bei 100°, (jedesmal 10 gr Base).

Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



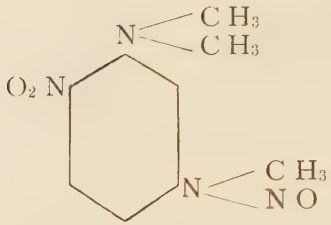
Zur Isolierung der Base wurde der Holzgeist abdestilliert und nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf übergetrieben. Es blieb ein dickes schwarzes Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte und nicht näher untersucht wurde.

Das Destillat, welches aus Tri-, Tetra- und unverändertem Dimethyl-m-phenylendiamin bestehen konnte, wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure und mit Natriumnitritlösung im Ueberschuss versetzt. Die tief rot gefärbte Lösung wurde sogleich mit Aether extrahiert, der sich in Folge dessen gelb färbte, worauf er mit Kaliumkarbonat getrocknet und abdestilliert wurde; es bleibt in geringer Menge ein aus Alkohol in gelben, büschelförmig gruppierten Nädelchen krystallisierender Körper zurück, welcher bei 157° schmilzt und die Liebermann'sche Reaktion sehr gut zeigt. Leicht löslich in Benzol, Aether und heissem Alkohol, fast unlöslich im kalten Wasser, etwas leichter im heissen und kann daraus umkrystallisiert werden, unlöslich in Ligroin.

Die Analyse ergab, dass hier das Nitrotrimetyl-m-phenylendiaminnitrosamin vorlag, wie auch schon öfter beobachtet wurde, dass durch salpetrige Säure eine Nitrogruppe gebildet wird:*)

---

*) Ann. **255**. 181.
Ber. **12**. 1805.
Ber. **12**. 1811.
Ber. **27**. 604.



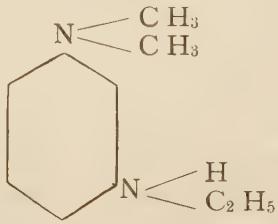
Analyse:

0,1178 gr Substanz ergaben 25,6 ccm N bei 743 mm Bstd. und 14°.

Berechnet für $C_9 H_{12} N_4 O_3$:	Gefunden:
N 25,00	24,98

Die von diesem Körper befreite, tiefrot gefärbte Lösung wurde mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und mit Aether extrahiert, wobei sich der letztere schön grün färbte und nach dem Abdestillieren einen in roten Nadeln krystallisierenden Körper zurück liess, dessen Menge jedoch zur näheren Untersuchung nicht ausreichte.

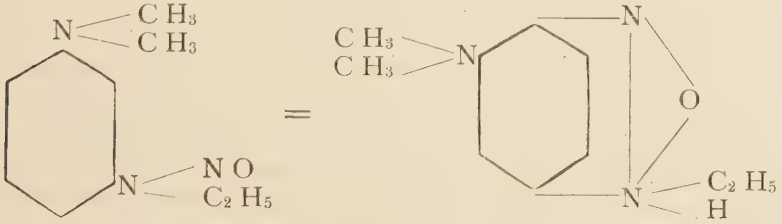
Da sich nach der obigen Methode offenbar zu wenig Trimethyl-m-phenylendiamin bildet, so versuchte ich, ob nicht vielleicht die entsprechende Aethylverbindung bessere Resultate zu liefern in der Lage wäre; die Formel des entstehenden Körpers wäre folgende:



10 gr as-Dimethyl-m-phenylendiamin wurde mit der berechneten Menge Jodaethyl in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Mit dem oberen Ende des Kühlers war ein Rohr verbunden, welches ca. 15 cm tief in Quecksilber tauchte.

Nachdem die Reaction beendigt war, wurde der Alkohol abdestilliert und nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf die Basen.

Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Natriumnitrit versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieben einige Tropfen eines gelben Oeles, welches die Liebermann'sche Reaktion sehr gut gab; dass lbe wurde nun direkt mit alkoholischer Salzsäure in die Nitrosobase umgelagert:



Die aetherische Lösung färbt sich nach Zusatz der alkoholischen Salzsäure sogleich rot und scheidet nach einiger Zeit schöne dunkelrote Krystalle mit grünem Flächenschimmer ab, welche jedoch beim Trocknen matt werden und zu einem roten Pulver zerfallen. Die Base aus dem Salze in wässriger Lösung mit Ammoniak freigemacht, bildet hellrote Nädelchen. Aus Benzol, worin sie leicht löslich ist, scheidet sich die Base in splitterigen büschelförmig gruppierten grünen Krystallen ab, welche bei 110° (nicht auf Constanz geprüft) schmelzen. In Aether ist sie schwerer mit hellgrüner Farbe löslich, sie krystallisiert daraus in roten Nadeln. Die aus Benzol erhaltenen grünen Krystalle werden durch die geringsten Mengen Wasser rot. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus.

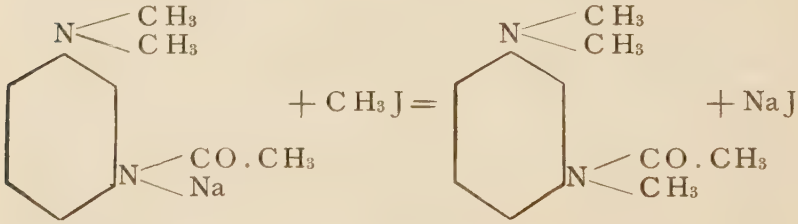
Durch diese ungünstigen Resultate war Veranlassung gegeben, die Darstellung des Trimethyl-m-phenylendiamins auf dem von P. Hepp[1]) gefundenen Wege zu versuchen:

Zu diesem Zwecke stellte ich das bereits von Städel und Bauer[2]) erhaltene Acetyldimethyl-m-phenylendiamin dar, löste dieses in 10 Teilen Xylol und kochte mit der berechneten Menge fein granulierten metallischen Natriums am

[1]) Ber. **10**. 327.
[2]) Ber **19**. 1945.

Rückflusskühler, bis dasselbe ganz verschwunden war. Die Bildung der Natriumverbindung erfolgt hier erheblich schwerer als beim Acetanilid. Die breiige Masse wurde dann mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und erwärmt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden war. Dabei scheidet sich Jodnatrium als sandiges Pulver aus; es wurde dann filtriert und das Xylol aus dem Oelbade abdestilliert, schliesslich wurde es noch kurze Zeit auf 200° erhitzt. Das zurückbleibende bräunliche Oel erstarrt bald zu schönen farblosen Krystallen. Dieselben sind leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich im kalten Wasser. Zur Analyse wurde der erhaltene Körper einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; er scheidet sich hieraus in schönen grossen Rhomben ab, welche anscheinend dem monoklinen System angehören und bei 68° schmelzen.

Die Bildung des Körpers erfolgt nach folgender Gleichung:



Analyse:

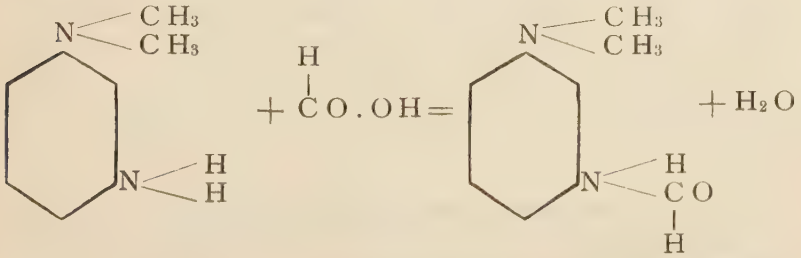
0,2015 gr Substanz ergaben 0,5088 gr CO_2 und 0,1514 gr H_2O.

Berechnet für C_{11} H_{16} N_2 O:		Gefunden:
C	68,75	68,83
H	8,33	8,33

Zur Darstellung des Trimethyl-m-phenylendiamins ist es nicht nötig, die Acetylverbindung zu isolieren. Nach Beendigung der Reaktion wurde, ohne vom Jodnatrium abzufiltrieren, der Rückstand mit dem Doppelten der berechneten Menge Kalihydrat in der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol verseift. In 5 bis 6 Stunden ist die Acetylgruppe abgespalten, nachdem während dieser Zeit die Mischung im Sieden erhalten war. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und

noch vorhandenes Xylol mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Erkalten wurde die Base mit Natronlauge frei gemacht und mit Aether extrahiert. Die aetherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb die Base als braunes Oel zurück, welches zur Reinigung fraktioniert wurde und dabei zum grössten Teil bei 270° überging. Die Ausbeute betrug 91 % der Theorie (auf die Acetylverbindung berechnet).

Das Trimethyl-m-phenylendiamin lässt sich auch nach der Methode von Paul Pictet[1]) und Pictet und Crepieux[2]) mit Hilfe der Formylverbindung darstellen. Das dazu erforderliche Formyldimethyl-m-phenylendiamin war noch nicht beschrieben. Zur Gewinnung desselben wurde Dimethyl-m-phenylendiamin mit dem $2^1/_2$ fachen der berechneten Menge concentriertester Ameisensäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht.



Dann wurde das Reaktionsgemisch zur Entfernung der überschüssigen Ameisensäure in Wasser gegossen und mit kohlensaurem Alkali neutralisiert. Das Formyldimethyl-m-phenylendiamin fällt dabei als zähe braune Masse aus und wurde mit Aether, in dem es leicht löslich ist, aufgenommen. Nach Trocknung dieser Lösung und Entfernung des Aethers blieb die Formylverbindung als zähe braune Masse zurück, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde daher ohne weitere Reinigung in wenig Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natronhydrat in methylalkoholischer Lösung in der Kälte kurze Zeit ge-

[1]) Ber. **20**. 3422. [2]) **21**. 1106.

schüttelt, um die Bildung des Natriumsalzes zu bewirken; dann mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und die von selbst eintretende Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Nach Entfernung des Holzgeistes wurde die Formylgruppe durch ca. 6 stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) abgespalten. Nach dem Erkalten wurde von einem nebenbei entstehenden, der Akridinreihe angehörigen Farbstoff abfiltriert und das nun als schwefelsaures Salz in Lösung befindliche Trimethyl-m-phenylendiamin in der üblichen Weise isoliert. Bei der Extraction der Basen mit Aether bleibt ein dickes schwarzes Oel, als in Aether und in starker Natronlauge unlöslich, in erheblicher Menge zurück und wird nach einiger Zeit fest; es ist schwer zu reinigen und wurde nicht näher untersucht. Der Siedepunkt der nach dieser Methode dargestellten Base ist etwas niedriger, ca. 266°, da stets etwas Dimethyl-m-phenylendiamin zurückgebildet wird. Die Ausbeute betrug 76,6% (auf die verwendete Menge Dimethyl-m-phenylendiamin berechnet) mit einem geringen Gehalt an diesem Körper selbst, da die beiden Basen durch fractionierte Destillation nicht zu trennen sind.

Einwirkung von salpetriger Säure.

Die Reaktion verläuft hier ziemlich kompliziert, indem dabei folgende 4 Körper entstehen:

Das Nitrosamin des Trimethyl-m-phenylendiamins,
Nitrosotrimethyl-m-phenylendiamin,
as-Nitrosodimethyl-m-phenylendiamin,
Dimethyl-m-phenylendinitrosamin.

Die beiden letzteren Körper entstehen durch Abspaltung einer Methylgruppe, wie dieses schon öfter in ähnlicher Weise beobachtet wurde.*)

28 gr Trimethyl-m-phenylendiamin wurden in 280 gr verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gelöst und dazu die berechnete Menge Natriumnitrit (in der 5fachen Gewichtsmenge

*) Jahresbrcht. 1866. 415. Ber. **12**. 1811. **20**. 2459.

Wasser) tropfenweise gegeben. Dàbei wurden die Lösungen durch eine Kältemischung soweit als möglich abgekühlt. Schon nach den ersten Tropfen färbt sich die Flüssigkeit tief rot. Bevor noch alles Natriumnitrit hinzugegeben ist, scheidet sich Dimethyl-m-phenylendinitrosamin aus und es entweicht CO_2; jedoch wurde die Bildung dieses Körpers nicht immer beobachtet.

Nachdem die Nitritlösung vollständig zugegeben war, wurde die Flüssigkeit ca. 1 Stunde in der Kälte stehen lassen und dann filtriert. Auf dem Filter bleibt das Dinitrosamin als braunes Pulver, 0.5 gr, zurück.

Es wurde mit Wasser, in dem es vollständig unlöslich ist, ausgewaschen und getrocknet. Aus absolutem Alkohol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisiert, bildet es braune glänzende Blättchen, bei langsamer Krystallisation braune mm lange rechteckige Tafeln; durch Behandlung mit Tierkohle kann es in ganz weissen Blättern erhalten werden. Es schmilzt bei 109—110°; die Liebermann'sche Reaktion gibt es ausgezeichnet.

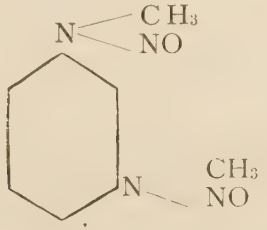
Analyse:

0,1821 gr Substanz gaben 0,33 gr CO_2 und 0,0885 gr H_2O.

0,1206 gr Substanz gaben 32,25 ccm N bei 735 mm Bstd. und 15°.

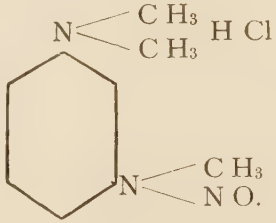
Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$		Gefunden
C	49,48	49,42
H	5,15	5,39
N	28,87	28,97

Die Konstitutionsformel dieses Körpers ist:



Die von diesem Körper abfiltrierte Lösung wurde nun zur Isolierung des Trimetyl-m-phenylendiaminnitrosamin mit

Aether in einem Extractionsapparate behandelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Aether abdestilliert; es blieb ein in diesem leicht lösliches hellgelbes Oel zurück (7,5 gr), das die Liebermann'sche Reaktion lieferte. Zur Reinigung wurde es mit Wasserdampf destilliert. In ätherischer Lösung gibt es mit verdünnter alkoholischer Salzsäure sogleich schöne farblose Blättchen seines Hydrochlorates, das in Wasser dissoziiert.



Dieses gab mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen:

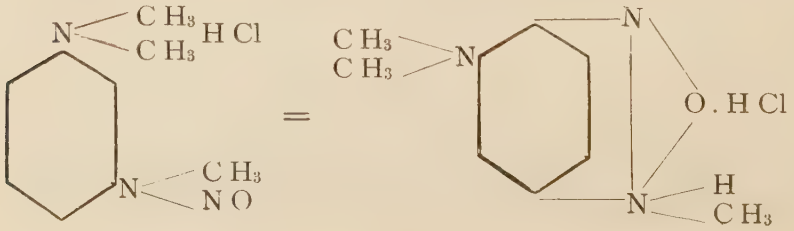
0,128 gr Substanz lieferten 0,088 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_9 H_{13} N_3 O$. HCl.:	Gefunden:
Cl 16,47	16.95

0,1243 gr Substanz gaben 20,6 ccm N bei 738 mm Bstd. und 14°.

Berechnet:	Gefunden:
N 19,49	18,92

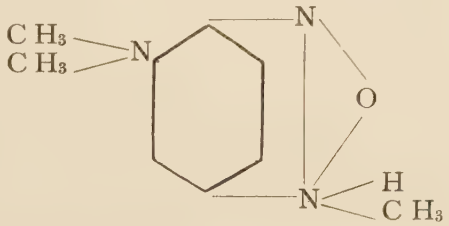
Bei dem Versuche, das Salz aus heissem Alkohol umzukrystallisieren, färbte sich die Lösung rasch tief rot und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu roten Krystallen des basischen salzsauren Salzes des Nitrosotrimethyl-m-phenylendiamins; es war folgende Umlagerung eingetreten:



Auch beim trockenen Erhitzen des Salzes im Wasserbade tritt langsame Umlagerung ein; 0,5 gr behufs Umlagerung auf höhere Temperatur erhitzt, verpufften bei 122° lebhaft. Diese Umlagerung ist um so interessanter, als solche bisher nur bei Gegenwart von freier starker Salzsäure beobachtet wurden.

Die von diesen beiden Körpern getrennte ursprüngliche Lösung wurde mit Kaliumcarbonat im Ueberschusse versetzt und 2—3 mal mit Aether ausgeschüttelt; dadurch wird gebildetes Harz und nicht in Reaktion getretene Base entfernt. Die Lösung scheidet dann nach einiger Zeit eine rote voluminöse Masse ab (8—9 gr), welche aus Nitrosotri- und etwas Nitrosodimethyl-m-phenylendiamin (1 gr) besteht. Diese beiden Körper werden durch Benzol getrennt; die Trennung gelingt gut, da das as-Nitrosodimetyl-m-phenylendiamin einmal aus diesem Lösungsmittel krystallisiert, sehr schwer löslich darin ist.

Das Nitrosotrimethyl-m-phenylendiamin:



bildet aus Benzol krystallisiert prachtvolle stahlblaue, im durchfallenden Lichte rot erscheinende, cm-lange Prismen mit schiefer Endfläche, welche sich beim Liegen an der Luft infolge des Wassergehaltes derselben sehr rasch hellrot färben. Sie halten hartnäckig eine geringe Menge Benzol zurück, welche durch Trocknen bei 110° nicht entfernt werden konnte. Aus der wässerigen Lösung des Hydrochlorates fällt nach Zusatz von Ammoniak die Base nach einiger Zeit in schönen roten Nadeln aus, welche wechselnden Wassergehalt besitzen und beim Trocknen in der Wärme wegen Verlust desselben schwarz werden. Die Base löst sich leicht in Alkohol mit rotgelber Farbe, die einen Stich

in's Grüne zeigt, ziemlich schwer in kaltem Benzol, leicht im heissen mit grüner Farbe, ziemlich schwer in Aether mit grüner Farbe, daraus in roten Nädelchen krystallisierend, relativ gut in Wasser mit rotgelber Farbe, sehr schwer löslich in Ligroin mit gelbgrüner Farbe.

Zur Analyse wurde die durch $^1/_4$ stündiges Kochen des salzsauren Trimethyl-m-phenylendiaminnitrosamin mit Methylalkohol gewonnene und aus der wässerigen Lösung des Salzes mit Ammoniak freigemachte Base benutzt, sie wurde jedoch vorher noch einmal aus Benzol umkrystallisiert, dann zur vollständigen Entfernung des letzteren in verdünnter Salzsäure gelöst, gekocht und die erkaltete Lösung abermals mit Ammoniak gefällt; die abgeschiedenen roten Nadeln wurden dann bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknet.

Die Base schmilzt bei 143°. Die Analyse wurde mit Bleichromat und 2 reduzierten Spiralen, vor welche noch etwas gekörntes Bleichromat gelegt war (zur Entfernung von etwa gebildetem CO) im Bayonettrohre ausgeführt.

0,1705 gr Substanz ergaben 0,3792 gr CO_2 und 0,1153 gr H_2O.

Berechnet für $C_9 H_{13} N_3 O$:		Gefunden:
C	60,33	60,65
H	7,26	7,51

Das basische Salz, durch Kochen der methylalkoholischen Lösung des Trimethyl-m-phenylendiaminnitrosaminhydrochlorates dargestellt und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Aether ausgeschieden, bildet dunkelrote derbe Krystalle mit grünem Flächenschimmer, welche an der Luft rasch verwittern und zu rotem Pulver verfallen. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab (ausgeführt wie die vorige):

0,1605 gr Substanz gaben 0,2948 gr CO_2 und 0,09 gr H_2O.

Berechnet für $C_9 H_{13} N_3 O . H Cl$:		Gefunden:
C	50,11	50,00
H	6,49	6,85

Aus Aethylalkohol krystallisiert das Salz in ebenfalls schnell verwitternden Prismen. Bei vorsichtigem Erhitzen geht es in eine blaue Masse über, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe leicht löst. Aus einer freie Salzsäure enthaltenden alkoholischen Lösung krystallisiert beim Verdunsten derselben das neutrale Salz:

$C_9 H_{13} N_3 O . 2 HCl$ in beständigen, zu Büscheln vereinigten dunkelroten dünnen Prismen.

Wird eine schwefelsauere Lösung des Nitrosotrimethyl-m-phenylendiamins mit Natriumnitritlösung versetzt, so fällt das bereits anfangs beschriebene Nitrosamin des Nitrotrimethyl-m-phenylendiamins aus.

Mit salzsauerem Hydroxylamin reagiert diese Nitrosobase nicht wie die bis jetzt bekannten, welche unter dem Einflusse dieses Reagens, wie bereits erwähnt, Chinondioxime bilden, es entsteht vielmehr nur das salzsauere Salz der Base, auch im Einflussrohr bei 100° war das Resultat das gleiche.

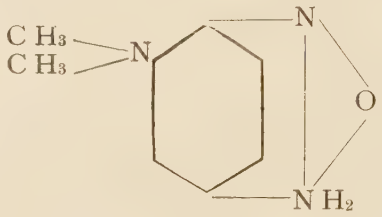
as-Nitrosodimethyl-m-phenylendiamin.

Diese mit der vorstehend beschriebenen Base entstehende wurde von derselben, wie bereits erwähnt, durch Krystallisation aus Benzol getrennt; sie bildet splitterförmige, an den Gefässwandungen fest haftende, ebenfalls stahlblaue Krystalle, welche durch Wasser nicht rot werden und bei 182° schmelzen. Die Krystalle zeigen in ihrer Farbe Aehnlichkeit mit Nitrosoanilin, wie der Körper ja auch als substituirtes Nitrosoanilin aufgefasst werden muss. Aus den Lösungen seiner rot gefärbten Salze wird es durch Ammoniak meistens erst nach längerer Zeit amorph abgeschieden. Sehr schwer löslich in Aether mit hellgrüner Farbe, krystallisiert daraus in roten Nädelchen; ziemlich leicht löslich in Alkohol mit rotgelber Farbe; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Da die aus Benzol krystallisierte Base, obwohl bei 130° getrocknet, für Kohlenstoff zu hohe Werte ergab, wurde das schwefelsauere Salz analysiert, welches in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich ist und in schönen roten Nadeln krystallisiert.

Die Verbrennung wurde wie die beiden vorigen ausgeführt; die Substanz war im Vacuum getrocknet.

Der Base kommt vielleicht folgende Constitution zu:



0,1912 gr Substanz ergaben: 0,2575 gr CO_2 und 0,0942 gr H_2O.

Berechnet für $C_8 H_{11} N_3 O . H_2 SO_4$:		Gefunden:
C	36,50	36,67
H	4,94	5,46

Die Base in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung versetzt, ergab eine hellgelbe Lösung, aus welcher sich nach längerer Zeit rote Nadeln abschieden, welche nicht näher untersucht wurden.

Ueber symmetrisches Dimethyl-m-phenylendiamin.

Da ein Derivat dieser Base, das bereits oben beschriebene Dinitrosamin, bisher nur in geringer Menge gewonnen worden war, so wurde versucht, die Base selbst darzustellen, da sie in mehrfacher Hinsicht Interesse beanspruchte, insbesondere aber weil zu vermuten war, dass sie sich mit Nitrosobasen leicht zu Indulinen zu kondensieren vermag, eine Eigenschaft, welche ja auch das analog konstituirte Diphenyl-m-phenylendiamin besitzt.

Aus Diacetyl-m-phenylendiamin lässt sich die Base nach dem Verfahren von P. Hepp, einer gütigen Privatmitteilung des Herrn Prof. Fischer zufolge, nicht gewinnen, da die Ausführbarkeit des Verfahrens an der Schwerlöslichkeit dieser Diacetylverbindung scheitert. Deshalb wurde versucht, mit Hilfe der monomethylierten Verbindung zum Ziele zu gelangen, da vorauszusehen war, dass diese leichter löslich sei, was auch in der Tat der Fall war.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich das bereits von Noelting und Stricker[1]) erhaltene m-Nitromonomethylanilin, welches dieselben durch Methylieren von Metanitranilin erhalten haben, indem sie das m-Nitromonomethylanilin durch sein Nitrosamin isolierten, aus welchem dann die Nitrosogruppe wieder abgespalten wurde. Es erschien zweckmässiger, diesen Körper durch Nitrieren von Monomethylanilin darzustellen in analoger Weise, wie das m-Nitrodimethylanilin[2]) und m-Nitromonoaethylanilin[3]) erhalten worden war.

25 g Monomethylanilin wurden in 500 gr conc. Schwefelsäure gelöst und mit 26 gr Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 (38° B), welche mit 75 gr conc. Schwefelsäure vermischt war, tropfenweise unter fortwährendem Umrühren versetzt, wobei die Temperatur + 5° nicht übersteigen darf. Nach 5—6 Stunden wurde es auf ca. 1200 gr Eis gegossen, dabei scheidet sich eine geringe Menge p-Nitromonomethylanilin aus. Die Flüssigkeit wurde dann durch Eintragen von fester gewöhnlicher Soda neutralisiert, das Gemenge von m- und p-Nitromonomethylanilin abgesaugt und zur Trennung mit stark verdünnter Schwefelsäure (1 Teil conc. S. und 14 Teile H_2O) behandelt. Es löst sich dann nur die m-Verbindung; man filtriert und versetzt das Filtrat abermals mit Soda, wodurch das m-Nitromonomethylanilin in hellroten Flocken ausfällt. Die Körper sind nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol rein. Ausbeute: 12 gr p-Nitromonomethylanilin, 19 gr m-Nitromonomethylanilin. Die Körper zeigten alle bereits von anderen Forschern angegebenen Eigenschaften. (p-Nitromonomethylanilin wurde kürzlich von Bamberger[4]) auf anderem Wege erhalten.)

Bei grösseren Mengen empfiehlt es sich, nach der Methode von Groll[5]) zu arbeiten, welcher nur soweit mit Soda neutralisiert, bis die m-Verbindung auszufallen beginnt. Da-

[1]) Ber. **19**. 546.
[2]) Ber. **19**. 198.
[3]) Ber. **19**. 546.
[4]) Ber. **27**. 370.
[5]) Ber. **19**. 198.

zu sind bei 50 gr Monomethylanilin in 1000 gr Schwefelsäure 1500—1700 gr gewöhnliche Soda nötig.

(Monomethyl-m-phenylendiamin wurde schon von Noelting und Stricker[1]) aus m-Nitromonomethylanilin erhalten.) Die Base wurde zur Reinigung unter vermindertem Druck destilliert, wobei sie unter 10 mm bei 160—163° übergeht; unter gewöhnlichem Druck siedet sie nach Noelting und Stricker bei 265—270° (uncorr.). Während diese fanden, dass sich die Base an der Luft rasch bräunt und verharzt, wurde hier die Beobachtung gemacht, dass sie durch Oxydation an der Luft einen blauen Farbstoff gibt, welcher auch durch Oxydationsmittel entsteht; er wird durch Säuren sofort zersetzt.

Ausbeute:

Aus 30 gr Nitrokörper wurden 22—22,5 gr farblose Base erhalten.

Monomethyl-m-phenylendiamin gibt in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung versetzt eine rotgelbe Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak ein voluminöser gelber Niederschlag gefällt wird, welcher sich jedoch schon während des Trocknens dunkler färbt und verharzt; mit Natronlauge entsteht dieser Niederschlag nicht.

Um die Base nach dem P. Hepp'schen[2]) Verfahren zu methylieren, bedurfte man der Acetylverbindung, welche in folgender Weise dargestellt wurde:

Monomethyl-m-phenylendiamin wurde mit $2^1/_2$ Mol. Essigsäureanhydrid zusammengebracht, wobei eine sehr lebhafte Reaktion eintrat, indem sich das Gemisch bis zum Sieden erwärmte; zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann in ca. 100 gr Wasser gegossen und mit concentrierter Sodalösung neutralisiert. Die Acetylverbindung krystallisierte dann in kurzer Zeit zum grössten Teil aus. Die Verbindung lässt sich aus Benzol sehr gut umkrystallisieren.

[1]) Ber. **19**. 549.
[2]) Ber. **10**. 327

Der Schmelzpunkt wurde trotz mehrfachen Umkrystallisierens nicht genau gefunden, er liegt ungefähr bei 150°. Die Ausbeute ist gut.

Jedoch kann auch diese Substanz nicht zur Darstellung der gewünschten Base benutzt werden, da sie beim Kochen mit metallischem Natrium in Xylollösung in geringer Menge ein zähes Oel bildet, das vielleicht die Natriumverbindung darstellt, während die Hauptmenge des Natriums vollständig unverändert bleibt.

Auch in methylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium und nachheriger Zugabe von Jodmethyl gelang die Operation nicht; es konnte nur das Ausgangsmaterial isoliert werden.

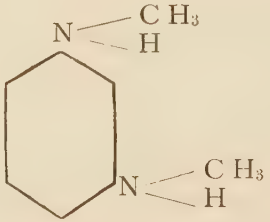
Da diese beiden Methoden kein Resultat ergaben, wurde nach der Methode von P. Pictet und Crepieux weiter gearbeitet.

Die dazu erforderliche Formylverbindung wurde in folgender Weise dargestellt:

1 Teil Base wurde mit $1^1/_2$ Teilen conc. Ameisensäure 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann die überschüssige Säure abdestilliert, worauf die Formylverbindung als zähe braune Masse zurückblieb. Da nach ca. 8tägigem Stehen über Aetzkali in der Luftleere nur ein kleiner Teil krystallinisch erstarrt war, so wurde die ganze Masse in siedendem Benzol gelöst, worauf die Verbindung als gelbes, grünfluoreszierendes Oel beim Erkalten ausfiel, welches jedoch beim Reiben mit einem Glasstabe sehr bald krystallinisch erstarrte. Es schmilzt bei ca. 100°; bei Versuchen, die Verbindung umzukrystallisieren, wurde wieder ein Oel erhalten. Mit metallischem Natrium in Xylollösung zeigt die Formylverbindung dasselbe Verhalten, wie die Acetylverbindung. Jedoch lässt sie sich ganz gut in folgender Weise methylieren:

31,6 gr wurden in 120 gr Holzgeist gelöst und mit einer Lösung von 5 gr metallischem Natrium in 50 gr Holzgeist versetzt. Nach einigem Schütteln wurde etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl zugefügt und erwärmt,

bis letzteres verschwunden war; nach dem Abdestillieren des Holzgeistes wurde der Rückstand zur Abspaltung der Formylgruppen mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Base mit Natronlauge frei gemacht und in üblicher Weise isoliert; sie bildet in rohem Zustande ein braunes Oel, welches zur Reinigung fractioniert wurde. Die Base siedet unter 739 mm Bstd. bei 275—280° (uncorr.) und wird dabei als rasch rotbraun werdendes dickes Oel erhalten. Ausbeute: 20 gr. Zur weiteren Reinigung wurde sie noch einmal und zwar im Vacuum destilliert, wobei sie unter 10 mm Druck bei 165—170° (uncorr.) als wasserhelles Oel überging, welches jedoch noch immer etwas Monomethyl-m-phenylendiamin enthält. In stark verdünnter Schwefelsäure gelöst liefert sie mit Natriumnitrit sofort in guter Ausbeute das bereits beschriebene Dinitrosamin; es kommt ihr also ohne Zweifel folgende Konstitution zu:

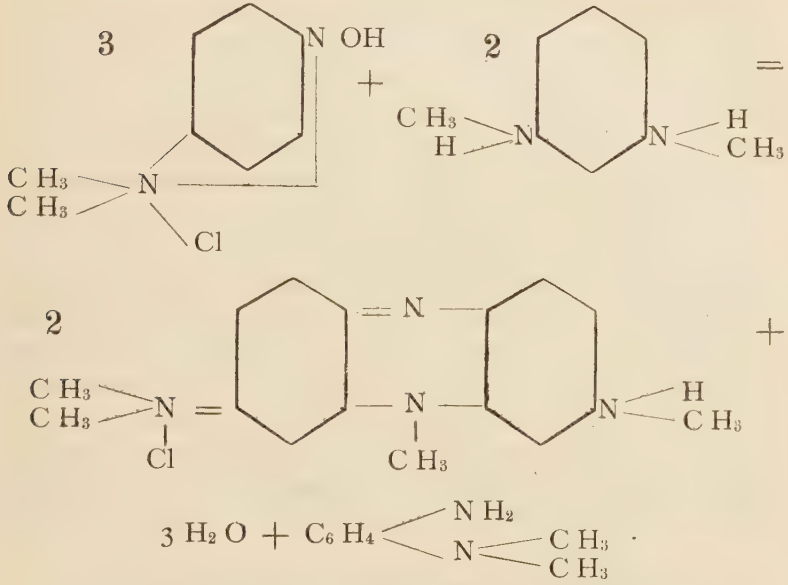


Mit Nitrosobasen der Benzolreihe in Eisessiglösung oder mit den Hydrochloraten dieser Basen in alkoholischer Lösung bildet das symmetrische Dimethyl-m-phenylendiamin mit Leichtigkeit violette bis violettblaue Induline. Mit den Nitrosobasen der Naphtalinreihe werden entsprechende rote Induline (Rosinduline) gebildet.

Das mit Nitrosodimethylanilinhydrochlorat entstehende Indulin wurde etwas näher untersucht:

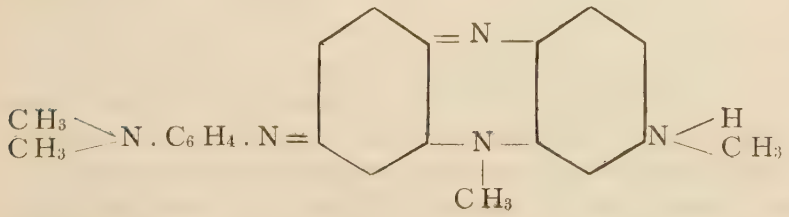
4 gr Base wurden mit 8,3 gr Nitrosodimethylanilinhydrochlorat und ca. 300 gr absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Aenderung der Farbe des zuerst grün, dann schön violett sich färbenden Gemisches mehr erfolgte.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das entstehende Indulin ist als B_1 4 Dimethyl B_2 4 methylamidomethylindulin zu bezeichnen[1]).

Beim Einengen der Flüssigkeit krystallisiert in geringer Menge eines schwarzes Salz aus, aus welchem die Base durch Behandlung mit Benzol und alkoholischem Kali schön krystallisiert erhalten wurde. Diese erwies sich als Nebenprodukt und dürfte durch Einwirkung des gebildeten Dimethyl-p-phenylendiamins auf das Methylindulin unter Verdrängung von $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N-$ entstanden sein, demzufolge sich folgende Constitution ergibt:



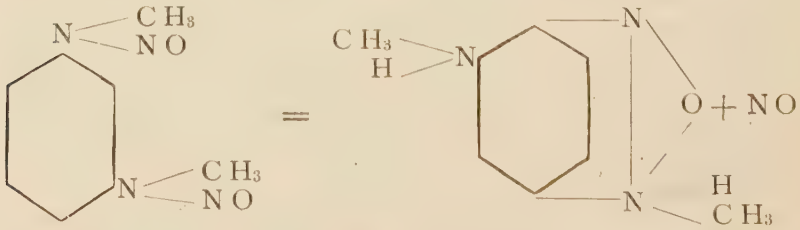
[1]) Ann. **272**, 314.

Diese Base löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche beim Verdünnen rotgelb wird.

Die Mutterlauge dieser Verbindung enthält in bedeutender Menge das gewünschte Indulin; da es auch bei weiterem Einengen nicht ausfiel, so wurde der Alkohol vollständig entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Kochsalz gefällt. Es wurde so das Hydrochlorat des Indulins als harte amorphe Masse gewonnen. Die Base wurde aus dem Salz, wie die obige gewonnen; sie bildet ein schwarzes Pulver, welches an der Luft Kohlensäure anzieht; die Farbe der Benzollösung ist rotbraun. Die Farbe der einsäurigen Salze ist schön violett. Da die Base selbst nicht krystallisiert und auch das salpetersaure und bromwasserstoffsaure Salz krystallinisch nicht gewonnen werden konnte, musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Die Base löst sich in conc. Schwefelsäure schwarz, durch Zusatz von Wasser geht die Farbe von Blau in Violett über.

sym-Nitrosodimethyl-m-phenylendiamin.

Das bereits oben beschriebene Dinitrosamin des Dimethyl-m-phenylendiamins spaltet bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure eine Nitrosogruppe ab, wie dies vorauszusehen war, während die andere in den Kern tritt. Die Bildungsweise entspricht folgender Gleichung:



8 gr reines Dinitrosamin wurden fein gepulvert und mit 16 gr Aether und 32 gr alkoholischer Salzsäure übergossen; der Kolben stand in kaltem Wasser. Das Gemisch färbte sich bald rot und es krystallisierte das Hydrochlorat der neuen Base in hellroten Nadeln in dichter Masse aus; (es empfiehlt sich, den Krystallbrei häufig durchzuarbeiten,

da sich sonst ein Teil des Dinitrosamins der Reaktion entzieht). Als sich eine Probe klar in Wasser löste, wurde abgesaugt und das erhaltene Salz mit Alkoholäther gewaschen. Seine Menge betrug 6,2 gr. Ein Teil des Salzes wurde in Wasser gelöst, von einer geringen Menge unveränderten Dinitrosamins abfiltriert und die Lösung mit überschüssigem festem Kaliumkarbonat versetzt; es fällt dann ungefähr die Hälfte der Base in glänzenden dunklen blauroten Kryställchen aus; die Mutterlauge wurde in einem Extractionsapparate mit Aether behandelt, aus diesem krystallisiert dann schon während der Extraction die Base in prachtvollen derben stahlblauen Krystallen aus, welche im durchfallenden Lichte rot erscheinen. Nach dem Zerreiben bilden sie ein braunes Pulver, sie schmelzen bei 171°. Schwer löslich in Aether und Benzol, in ersterem mit grüner, in letzterem mit braungrüner Farbe; ziemlich leicht löslich in Alkohol mit rotgelber Farbe.

Die Analyse ergab:

0,2002 gr Substanz lieferten
0,4295 gr CO_2 und 0,1237 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_{11}N_3O$:		Gefunden:
C	58,18	58,45
H	6,66	6,86.

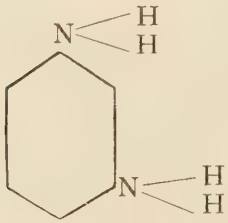
Die Stickstoffbestimmung mit Bleichromat ergab auch bei Vorlage von 2 reduzierten Spiralen einen um 2% zu hohen Wert. Es rührt dies daher, dass die Base beim Erhitzen Sauerstoff abspaltet. Mit einer Kupferspirale, vor welche noch etwas gekörntes Bleichromat gelegt war, ergab sich folgendes Resultat:

0,1469 gr Substanz ergaben 48,4 ccm Gas bei 743 mm Bstd. und 23°. Da dies um ca. 10% zu viel war, so wurde in das Azometer vorsichtig conc. Pyrogallussäurelösung einfliessen gelassen, worauf sich am nächsten Tage das Volumen auf 34,3 ccm bei 738 mm Bstd. und 22° vermindert hatte.

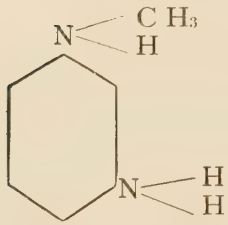
Berechnet:	Gefunden:
N 25,45	25,66.

Die Base gibt in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak ein roter, flockiger, durch Natriumkarbonat ein gelber Niederschlag gefällt wird. In alkoholischer Lösung gibt das Hydrochlorat ein violettes Indulin, welches mit conc. Salzsäure rot wird.

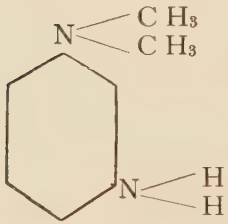
Es sind somit alle nach der Theorie möglichen methylierten m-Phenylendiamine bekannt und sind sie in Folgendem mit ihren Schmelz- und Siedepunkten zusammengestellt:



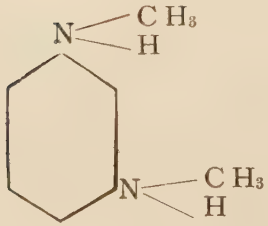
Schm.-P. 63°
S.-P. 276—277°.
(Hofmann.)



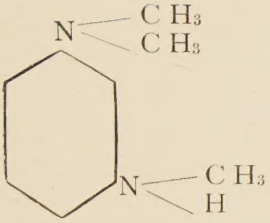
S.-P. 265—270°.
(Noelting und Stricker.)



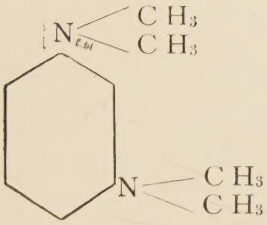
S.-P. 268—270°.
(Groll.)



S.-P. 275—280°.



S.-P. ca. 270°.



Schm.-P. —2°
S.-P. 266—267°.
(Romburgh.)

Herrn Professor Dr. Otto Fischer, auf dessen gütige Veranlassung und in dessen Laboratorium diese Arbeiten ausgeführt wurden, spreche ich für das mir jederzeit im reichsten Maasse erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.